

4/7/1  
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011005920

WPI Acc No: 96-502870/199650

Polyamide resin compsn., useful as an additive for rubber - comprises crystalline copolyamide obtd. by polycondensation reaction of mixed xylene diamine and alpha-omega straight chain aliphatic dicarboxylic acid, and inorganic filler

Patent Assignee: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC (MITN )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8259809	A	19961008	JP 9564061	A	19950323	C08L-077/06	199650 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9564061 A 19950323

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 8259809	A		4			

Abstract (Basic): JP 8259809 A

The polyamide resin compsn. comprises (A) a crystalline copolyamide and (B) an inorganic filler. (A) is obtd. by polycondensation reaction of (a) mixed xylene diamine consisting of 25 - 65 mol.% of para-xylene diamine and 75 - 35 mol.% of meta-xylene diamine, with (b) 6-12C alpha-omega straight chain aliphatic dicarboxylic acid and has a m.pt. and a crystallisation temp. which differ from each other by 60deg.C or less as measured by DSC method.

Pref. dicarboxylic acid is adipic acid. Pref. (A) has a relative viscosity of 1.5 to 4.0. (B) is added in 10 to 150 pts. wt. per 100 pts. wt. of (A) and it includes fibre and powder pref. having a particle dia. of 100, esp. 80mu or smaller. For acceleration of crystallisation, talc powder is added in 30 pts.wt. or less per 100 pts.wt. of (A).

USE - The compsn. is useful as an additive for rubber.

ADVANTAGE - The method produces additive for rubber which shows good dispersion in rubber and has improved flow and storage stability without need of granulation.

Dwg.0/0

Derwent Class: A23

International Patent Class (Main): C08L-077/06

International Patent Class (Additional): C08K-003/00

<19>日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259809

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

<51>Int.Cl. <sup>°</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	KKQ		C 0 8 L 77/06	KKQ
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

<21>出願番号 特願平7-64061

<22>出願日 平成7年(1995)3月23日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 稲場 泰夫

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 原田 正広

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

(72)発明者 森本 肇

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱エンジニアリングプラスチック株式会  
社技術センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、金属代替可能な高強度、高弾性率を有し、さらに良好な成形性を有する成形用ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【構成】 パラキシリレンジアミン25～65モル%とメタキシリレンジアミン75～35モル%からなる混合キシリレンジアミンと、炭素数6～12の $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られた、DSC法により測定した融点と結晶化温度の差が60℃以下である結晶性共重合ポリアミドと無機充填物からなるポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バラキシリレンジアミン 25～65 モル % とメタキシリレンジアミン 75～35 モル % からなる混合キシリレンジアミンと、炭素数 6～12 の  $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られた、DSC 法により測定した融点と結晶化温度の差が 60℃ 以下である結晶性共重合ポリアミドと無機充填物からなるポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属代替可能な高強度、高弾性率を有し、さらに良好な成形性を有する成形用ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ナイロン 6 やナイロン 66 に代表されるポリアミド樹脂は、靱性、耐化学薬品性、電気特性等に優れており、成形材料として自動車部品、機械部品、電気・電子機器部品等に広く利用されている。その中で、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から得られたポリアミド（以下、ナイロン MXD6 ということがある）は、従来のポリアミド樹脂に比べて高い強度、高い弾性率、低吸水性という特長を有しており、金属代替材料として、軽量・小型化を要求される電気・電子機器部品や自動車部品への利用が進み、近年、その需要の増加が著しい。

【0003】 ナイロン MXD6 の結晶化速度はナイロン 6 やナイロン 66 と比較し遅い。それゆえ、ナイロン MXD6 単独では、射出成形の際、金型内で結晶化し難く、薄肉成形が困難であったり、得られる成形品の変形や機械的強度の低下等の問題が発生し易い。そのため、ナイロン MXD6 を成形材料として用いるためには、高結晶化速度であるナイロン 66 やタルク粉末を配合して結晶化速度を増大させたり、金型温度を高くしたりして成形性を改善する必要がある（特公昭 54-32458）。しかしながら、ナイロン 66 を配合するためにナイロン MXD6 単独の場合に比べて吸水率が大きく、それゆえ、吸水による機械的強度の低下が認められる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ナイロン MXD6 の有する上記問題点を解決するため、ポリアミドの主原料に、ジアミン成分として、メタキシリレンジアミンとバラキシリレンジアミンとの混合物、ジカルボン酸成分としてアジピン酸を用いて、高結晶化速度の共重合ポリアミドを得、かかる共重合ポリアミドに無機充填材を配合することにより、良好な成形性、特に成形のサイクルタイムの短縮化や金型温度の低温化に効果のある、あるいは薄肉成形に適するポリアミド成形材料を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討

の結果、特定のモノマー組成から得られる共重合ポリアミドを用いたポリアミド樹脂組成物が、結晶化速度が大きく、良好な成形性を有し、さらに成形のサイクルタイムの短縮化に効果のあることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、バラキシリレンジアミン 25～65 モル % とメタキシリレンジアミン 75～35 モル % からなる混合キシリレンジアミンと、炭素数 6～12 の  $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られた、DSC 法により測定した融点と結晶化温度の差が 60℃ 以下である結晶性共重合ポリアミドと無機充填物からなるポリアミド樹脂組成物に関する。

【0007】 本発明での DSC 法とは、JIS-7121 を用いる。一般に DSC 法で測定した融点と結晶化温度の差が小さい程ポリマーの結晶化速度は大きくなる傾向にある。そのため、融点と結晶化温度の差が 60℃ を越える場合には十分な結晶化得度を有していないポリアミドであることが多く、このようなポリアミドを用いた成形では、サイクルタイムの短縮化や金型温度の低温化等が困難となる。

【0008】 本発明用いる共重合ポリアミドのモノマーであるジアミンは、バラキシリレンジアミン 25～65 モル %、メタキシリレンジアミン 75～35 モル % 含有する混合キシリレンジアミンであり、所望により更に脂肪酸ジアミン、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等や、芳香族ジアミン、例えばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等、さらに脂環族ジアミン、例えば 1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の中から一種以上を全ジアミンの 5 モル % を超えない範囲で適宜選んで用いることができる。

【0009】 混合キシリレンジアミンのバラキシリレンジアミン含有率が 25 モル % 未満では、得られる共重合ポリアミドの結晶化速度が小さく、融点と結晶化温度の差が 60℃ を超えてしまう。それにより、成形性の悪化、成形品の結晶化不良による変形や機械的強度の低下を招く。また、ジアミン成分中のバラキシリレンジアミン含有率が 65 モル % を超えると、得られる共重合ポリアミド樹脂の融点が 300℃ に近づき、成形時の加熱による熱劣化を引き起こし易くなり、成形が容易でなくなる。

【0010】 本発明で用いる共重合ポリアミドのモノマーであるジカルボン酸は、炭素数が 6～12 である  $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪酸ジカルボン酸、好ましくはアジピン酸であって、所望に応じて脂肪酸ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等や、芳香族ジカルボン酸、例えば 1,5-ナフタレンジカル

10

20

30

40

50

ボン酸等の中から一種以上を全ジカルボン酸の5モル%を超えない範囲で適宜選択されてもよい。本発明で用いる共重合ポリアミドの相対粘度(96%硫酸溶液1g/100mL)は、成形時の溶融粘度及び成形後の機械的性質強度を考慮すると、1.5~4.0であることが好ましい。

【0011】本発明では、従来のナイロンMXD6を用いた成形材料で配合されていたナイロン66を配合する必要はない。ナイロン66を配合しないことで、吸水率が低下し、吸水による機械的性質の低下を防ぐことができる。

【0012】本発明で使用する無機充填物は、この種の組成物一般に用いられるものであれば特に制限はなく、粉末状、繊維状、粒状及びフレーク状の無機充填物もしくはこれらを併用したものが使用できる。無機充填物の配合割合は、機械的性能等を考慮すると、共重合ポリアミド100重量部に対し、10~150重量部であることが好ましい。

【0013】繊維状充填物としては、ガラス繊維、チタン酸カリウムや硫酸カルシウムのウイスキー、カーボン繊維及びアルミナ繊維等が使用できる。粉末状充填物としては、好ましくは100 $\mu$ m以下、さらに好ましくは80 $\mu$ m以下の粒径を有したものであり、カオリナイト、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩、硫化物及び金属酸化物等が使用できる。

【0014】本発明では、さらに結晶化を促進させるためにタルク粉末を用いることが好ましい。使用するタルクは、好ましくは100 $\mu$ m以下、さらに好ましくは80 $\mu$ m以下の粒径を有したものであり、共重合ポリアミド100重量部に対し30重量部以下の割合で配合される。タルクの配合割合が共重合ポリアミド100重量部に対し30重量部を超えると、成形時の樹脂の流動性の低下や、得られる成形品の機械的性能が低下する等の弊害を招くので、好ましくない。

【0015】その他、必要に応じて、1種以上の添加剤、例えば、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、酸化や熱及び紫外線による劣化に対する安定剤、着色剤等を使用することができる。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明の共重合ポリアミドを使用することにより、従来のナイロンMXD6を用いた成形材料では困難であった薄肉成形を容易にし、さらに成形サイクルの短縮化や金型温度の低温化などの成形性が改善された。さらには、吸水による機械的性質の低下が抑制された。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、特にことわりのない限り、「部」は重量部を表

す。実施例1の成形条件は以下に示すとおりである。

#### 【0018】

シリンダー温度 280℃  
金型温度 130℃  
射出圧力 1000kg/cm<sup>2</sup>

実施例2の成形条件は以下に示すとおりである。

シリンダー温度 290℃  
金型温度 130℃  
射出圧力 1000kg/cm<sup>2</sup>

比較例1の成形条件は以下に示すとおりである。

シリンダー温度 270℃  
金型温度 130℃  
射出圧力 1000kg/cm<sup>2</sup>

#### 【0019】評価は以下の方法によった。

(1) 転移温度: JIS K7121 (ただし、測定試料の水分含有率を0.1重量%以下とした。)

(2) 比重: ASTM D792

(3) 引張試験: ASTM D638

(4) 曲げ試験: ASTM D790

(5) 吸水試験: ASTM D570 (水中、24時間)

(6) 半結晶化時間: 脱偏光強度法、使用機器コタキ製作所(株)製ポリマー結晶化速度測定装置MK-701型、溶融温度280℃(実施例1)、290℃(実施例2)、270℃(比較例1)、溶融時間3分、結晶化溶融温度130℃、試料形状はペレット。

#### 【0020】実施例1

アジピン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶融させた。その溶融ジカルボン酸に、バラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミンを逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた共重合ポリアミドを以下「ポリアミドA」と記す。ポリアミドAの融点は258℃、結晶化温度206℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100mL)は2.08であった。

【0021】上記条件で合成したポリアミドA100部に対し、タルク4部及びガラス繊維100部を配合し、ベント式単軸押出機(ナカタニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度280℃で溶融混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物を用いて、射出成形機にて引張試験用テストピース、曲げ試験用テストピース及び吸水試験用テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例2

アジピン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶融させた。その溶融ジカルボン酸に、バラキシリレンジアミンを50モル%、メタキシリレンジアミンを50モル%含有す

る混合キシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを最終的にパラキシリレンジアミン40モル%、メタキシリレンジアミン60モル%となるように2段階に分けて逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた共重合ポリアミドを以下「ポリアミドB」と記す。ポリアミドBの融点は269℃、結晶化温度227℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100mL)は2.13であった。

【0023】上記条件で合成したポリアミドB100部に対し、タルク4部及びガラス繊維100部を配合し、ベント式単軸押出機(ナカタニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度290℃で熔融混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物を用いて、射出成形機にて引張試験用テストピース、曲げ試験用テストピース及び吸水試験用テストピースを成形した。評価

表1

	実施例1	実施例2	比較例1
ポリアミド樹脂	A	B	MXD6
(イ) 融点 (°C)	258	269	237
(ロ) 結晶化温度 (°C)	206	227	152
(イ) と (ロ) の差 (°C)	52	42	85
成分の配合割合 (重量部)			
上記ポリアミド樹脂	100	100	90
ナイロン66	0	0	10
ガラス繊維	100	100	100
タルク	4	4	4
半結晶化時間 (秒)	2.9	2.5	6.0
比重	1.65	1.65	1.65
引張強さ (MPa)	282	255	273
引張弾性率 (GPa)	2.0	1.9	2.0
引張伸び率 (%)	2.0	1.9	2.1
曲げ強さ (MPa)	359	329	364
曲げ弾性率 (GPa)	1.7	1.7	1.8
吸水率 (%)	0.10	0.10	0.13

結果を表1に示す。

#### 【0024】比較例1

ナイロンMXD6(三菱ガス化学(株)製、融点237℃、結晶化温度152℃、相対粘度2.10)90部に対し、ナイロン66(東レ(株)製)10部、タルク4部及びガラス繊維100部を配合し、ベント式単軸押出機(ナカタニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度270℃で熔融混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物を用いて、射出成形機にて引張試験用テストピース、曲げ試験用テストピース及び吸水試験用テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0025】実施例1及び実施例2の半結晶化時間は、比較例1よりも短くなっており、結晶化速度が増大していることが認められた。又、実施例1及び実施例2は従来技術の比較例1に比べて、機械的性質は同水準である。実施例1及び実施例2の吸水率は、比較例1よりも低くなっている。

#### 【0026】

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 宣義

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 技術センター内